

FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE  
CHM 302

Techniques de chimie organique et inorganique

Chargés de cours: Jasmin Douville et Dana Winter

Date: Jeudi 27 novembre 2008

Locaux: D7-2018, D7-2023

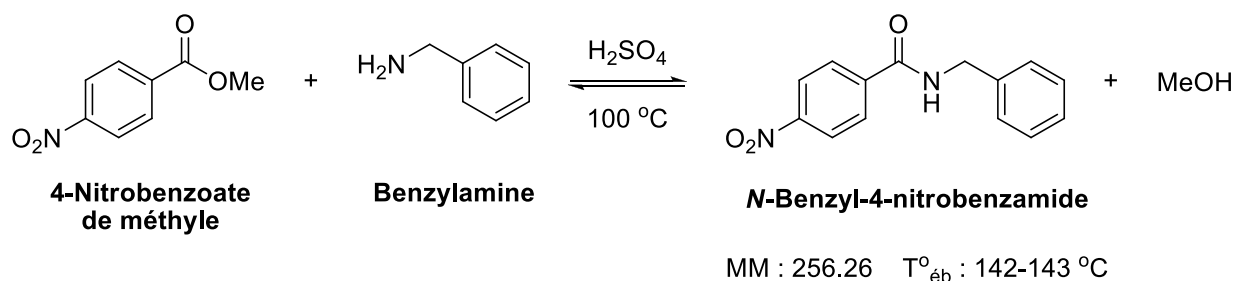
Heure: 13h30 à 16h00

Tableau périodique, tableau des pKa, IR et RMN, nomogramme T°/P sont permis.  
Le catalogue Aldrich est autorisé. L'examen est noté sur un total de 150 points.

**Problème No 1 (85 points)**

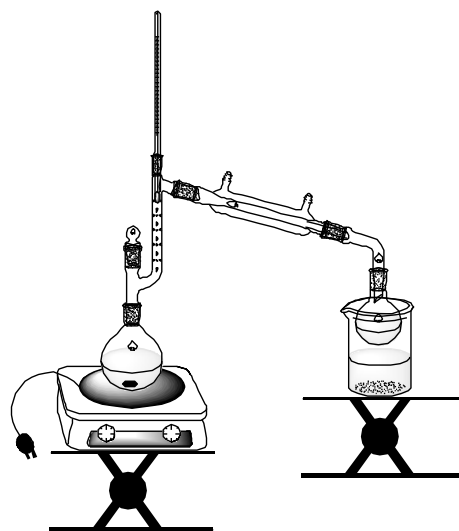
**Réaction:**

Le **N-benzyl-4-nitrobenzamide** est synthétisé à partir du **4-nitrobenzoate de méthyle** et de la **benzylamine** par un mécanisme analogue à celui de l'estérification de Fischer :



**Protocole expérimental**

- Dans un ballon de 50 mL surmonté d'une colonne à distiller de type Vigreux (montage monopièce), verser **15.0 mL de benzylamine** puis ajouter **20.7 g de 4-nitrobenzoate de méthyle** sous agitation. Additionner ensuite **1.0 mL d'acide sulfurique concentré** et compléter le montage à distillation (mante chauffante, réfrigérant, etc...) en plaçant un ballon récepteur dans la glace.
- Le mélange résultant est chauffé à 100 °C sous agitation pendant 16 heures. On recueille ainsi **3.48 g d'un liquide** dans le ballon récepteur, ce liquide ayant distillé à une



température de 63-65 °C.

- Après avoir constaté la disparition du *produit limitant* par CCM, le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante avant d'être versé dans une ampoule à extraction de 250 mL et dilué avec 100 mL d'Et<sub>2</sub>O.
- La phase organique est lavée avec 3 portions (50 mL) d'une solution aqueuse de HCl 1M (pH = 1) et avec 1 portion d'eau (50 mL) avant d'être mise de côté. La phase aqueuse acide de lavage est ensuite extraite avec 2 portions (50 mL) d'Et<sub>2</sub>O. Les phases organiques sont combinées, séchées sur du sulfate de magnésium anhydre puis concentrées à l'évaporateur rotatif, permettant d'isoler ainsi **29.7 g d'une huile légèrement jaune**.
- Le produit brut est purifié par distillation sous pression réduite (P = 10 mmHg) pour isoler **25.4 g d'une huile incolore**.

### Questions

- 1) Dressez le tableau de rapports molaires de cette réaction.
- 2) Quelle(s) réaction(s) acido-basique(s) se produi(en)t lorsqu'on ajoute H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> au milieu réactionnel?
- 3) Quel intermédiaire réactif est formé par la protonation par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>? Expliquez également son rôle à l'aide d'un diagramme d'énergie.
- 4) 3.48 g d'un liquide ont été recueillis par distillation lors de la réaction. Identifiez ce liquide et justifiez votre réponse à l'aide de constantes physiques.
- 5) Cette réaction est à l'équilibre mais va pourtant jusqu'à complétion (disparition totale du produit limitant). Expliquez pourquoi l'équilibre de cette réaction est entièrement déplacé vers les produits.
- 6) La réaction est suivie par CCM. Doit-on effectuer un mini work-up ou peut-on spotter directement le milieu réactionnel? Justifiez.
- 7) Si on décidait d'effectuer un mini work-up, devrait-on le faire neutre, acide ou basique? Expliquez.
- 8) Dessinez l'allure de la CCM de suivi de réaction. Quel(s) révélateur(s) pourrai(en)t être utilisé(s)? Justifiez votre réponse.
- 9) Pourquoi laver la phase organique avec une solution aqueuse de HCl 1M (pH = 1)? Que veut-on enlever par ces lavages? Justifiez à l'aide du pH de la solution de lavage et des pK<sub>a</sub> des produits concernés.

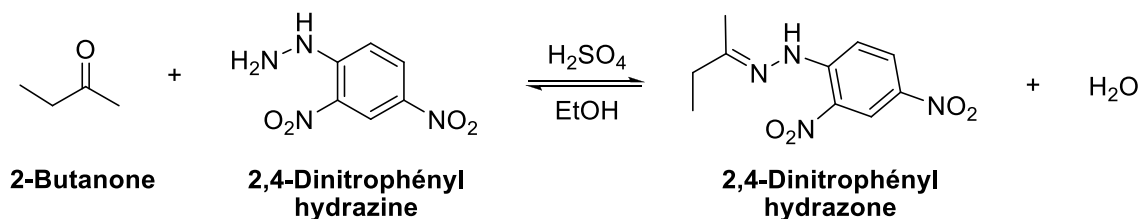
- 10) Le produit brut a été purifié par distillation sous pression réduite ( $P = 10 \text{ mmHg}$ ). Quel sera son point d'ébullition approximatif à cette pression?
- 11) Calculez le rendement en produit brut de la réaction, le rendement en produit isolé ainsi que le rendement corrigé (si applicable).
- 12) Comment pourrait-on distinguer le **4-nitrobenzoate de méthyle** du ***N*-benzyl-4-nitrobenzamide** par spectroscopie IR?

## Problème No 2 (30 points)

**Mise en contexte :** Un incendie criminel a complètement rasé un édifice commercial. La police fait appel à vous dans le cadre de l'enquête. Des traces de **2-butanone** ont été retrouvées au point d'ignition du feu. Ce dernier est l'un des solvants dégraissants employés par la compagnie victime de l'incendie.



Les enquêteurs de la police ont découvert un **bidon non-identifié contenant un mélange de substances chimiques** chez le suspect numéro 1, un ancien employé récemment congédié par la compagnie. Afin de vérifier si la **2-butanone** est bien présente dans le mélange saisi chez le suspect, vous effectuez la réaction suivante (analogue à la **formation d'imine** vue en classe) sur le mélange.



### Protocole expérimental

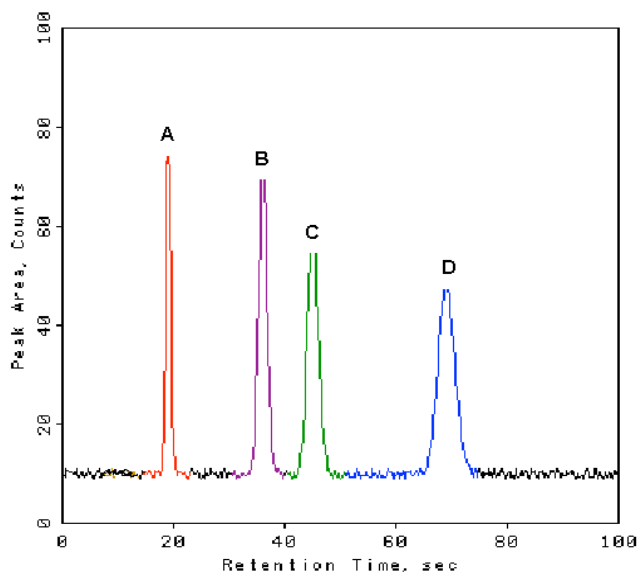
- **0.10 mL de la solution d'inconnus** est dissous dans **1.5 mL d'éthanol** dans un ballon de 10 mL. Une trace d'acide sulfurique et **3.5 ml de 2,4-dinitrophénylhydrazine** sont ajoutés à la solution.
- Si la **2-butanone** est présente dans le mélange d'inconnus, un précipité rouge se formera après 15 minutes d'agitation à température ambiante. Le solide rouge est récupéré par filtration sur Büchner et est lavé avec de l'eau froide.

- Le produit est ensuite purifié par recristallisation à deux solvants (EtOH/H<sub>2</sub>O) et le point de fusion est mesuré.

## Questions

- 13) Le mélange de produits saisi chez le suspect a été analysé par CPV avec une **colonne polaire**. Quel(s) paramètre(s) permet(tent) de prévoir l'ordre de sortie des composantes d'un mélange sur ce type de colonne?

Voici l'allure du chromatogramme et la liste de produits contenu dans le mélange inconnu du suspect d'après les analyses des masses.



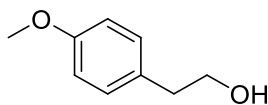
Liste des composés du mélange  
inconnu du suspect

Produit	Structure	P. éb. (°C)
Éthanol	<chem>CCO</chem>	79
Cyclohexane	<chem>C1CCCCC1</chem>	81
Acide acétique	<chem>CC(=O)O</chem>	100
2-butanone	<chem>CCC(=O)C</chem>	80

- 14) Assignez chaque pic du chromatogramme au produit correspondant en justifiant avec les données du tableau ci-dessus.
- 15) Cette réaction est (encore!) à l'équilibre. Qu'est-ce qui pousse cette dernière vers les produits?
- 16) Le solide brut est lavé avec de l'eau **froide**. Que cherche-t-on à éliminer par ce lavage? Pourquoi faut-il laver les solides avec des solvants froids plutôt qu'à température ambiante?
- 17) Quels sont les avantages de la recristallisation à deux solvants si on la compare à la recristallisation à un solvant.
- 18) Le point de fusion de mesuré est de 100-103 °C tandis que la valeur littéraire est de 117-118 °C. Qu'est-ce qui peut justifier un point de fusion expérimental inférieur à celui de la littérature?

## Problème No 2 (35 points)

Le **4-méthoxyphénéthyl alcool** a été synthétisé. Voici sa structure :



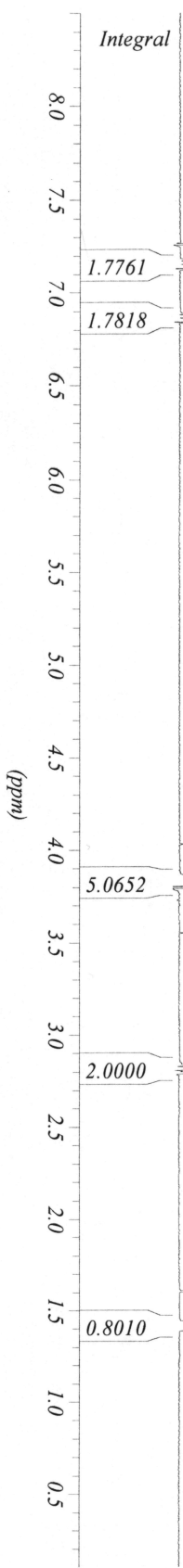
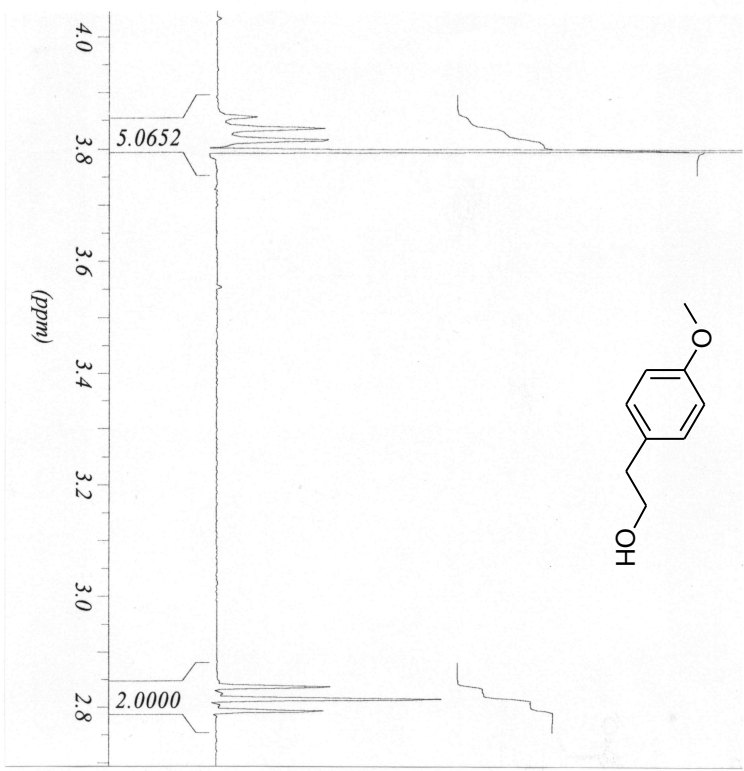
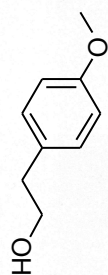
- 19) Calculez les déplacements chimiques attendus en RMN  $^1\text{H}$  pour **chacun** des protons de cette molécule.
- 20) Directement sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  de la page suivante, indiquez le *déplacement chimique*, l'*intégration*, la *multiplicité* et la *constante de couplage* (si applicable) de chaque signal. Assignez également chaque signal aux protons du **4-méthoxyphénéthyl alcool** (aidez-vous de votre réponse à la question précédente!). Détachez le spectre et glissez-le dans votre cahier de réponse sans oublier d'inscrire votre nom.
- 21) Le signal à 1.42 ppm disparaît lorsqu'on ajoute du  $\text{D}_2\text{O}$  à l'échantillon. Qu'est-ce que ça implique quant à la nature du proton qui donne lieu à ce signal?
- 22) Vous effectuez ensuite une analyse IR du **4-méthoxyphénéthyl alcool**. Assignez les bandes **principales** observées directement sur le spectre infrarouge en annexe, détachez le spectre et glissez-le dans votre cahier de réponse sans oublier d'inscrire votre nom.

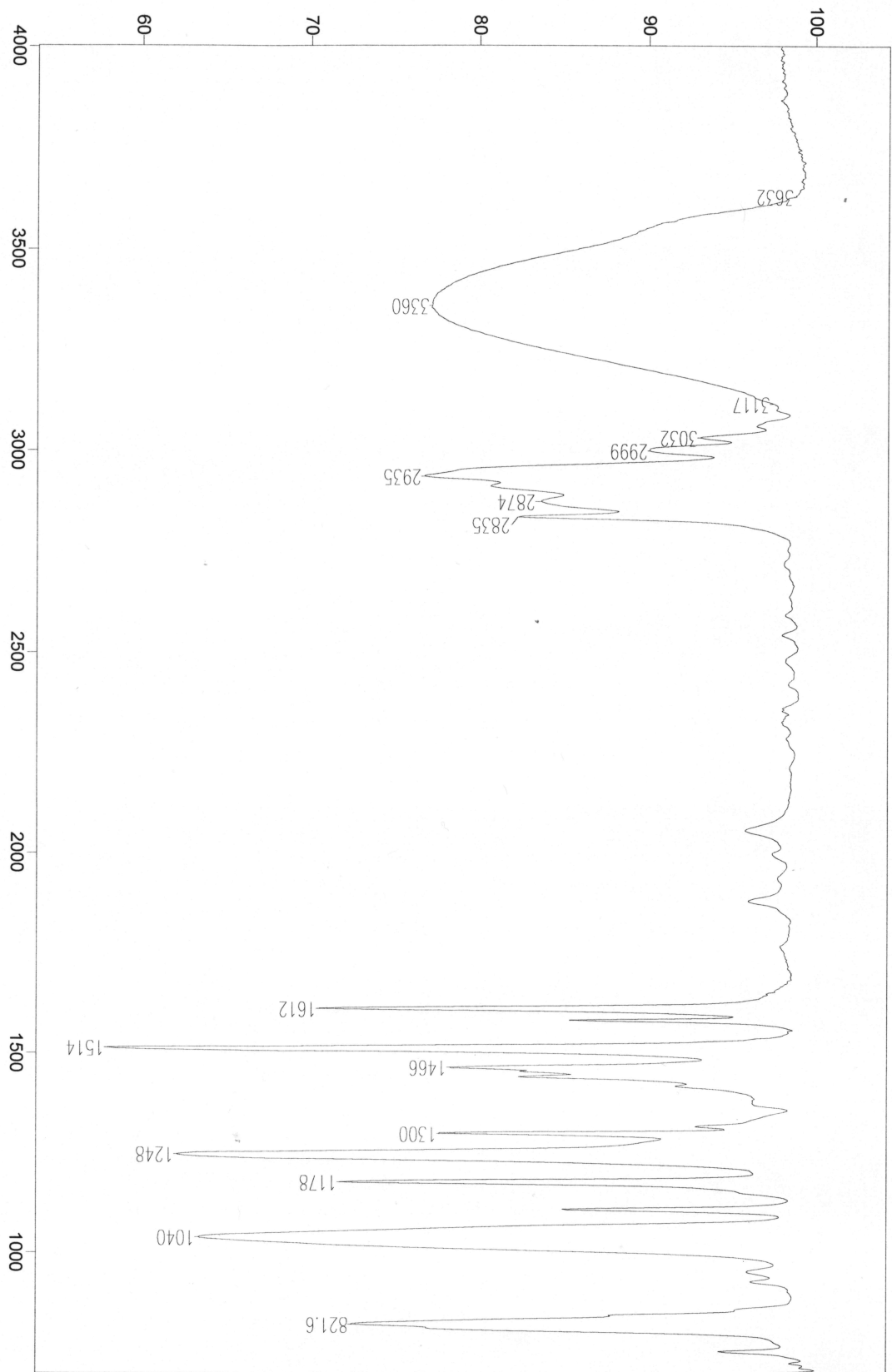
**Bonne fin de session à toutes et à tous!**

4-Methoxyphenethyl alcohol

Peak Picking results

Peak Nr.	Data Point	Frequency	PPM	Intensity
1	3682	2178.57	7.2587	9912
2	3733	2150.53	7.1653	10063
3	3749	2141.73	7.1359	13063
4	3891	2063.65	6.8758	15140
5	3907	2054.85	6.8465	11604
6	5540	1156.92	3.8547	3120
7	5551	1150.87	3.8345	8268
8	5562	1144.83	3.8144	8548
9	5573	1138.78	3.7942	77564
10	6096	851.20	2.8361	8679
11	6108	844.60	2.8141	17102
12	6120	838.00	2.7921	8174
13	6768	481.69	1.6049	1719
14	6861	430.55	1.4345	2128
15	6871	425.05	1.4162	5190
16	6882	419.00	1.3961	1885

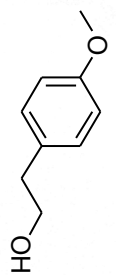




Transmission / Wavenumber (cm-1)

File # 1 : 30208

4-Méthoxyphénethyl alcool



Paged Y-Zoom CURSOR

2008-11-17 10:09 Res=4 cm-1